

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-233741

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月18日

G 03 C 1/32

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全33頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 昭60-72378

⑯ 出 願 昭60(1985)4月5日

⑰ 発 明 者 山 田 耕 三 郎 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 市 嶋 靖 司 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 御 林 慶 司 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地  
 会社

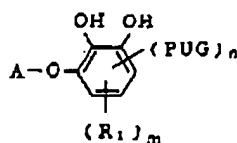
## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

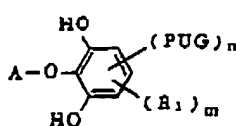
2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I A)、(I B)、(II A)、(II B)、(III A)、または (III B) で表わされるコプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料

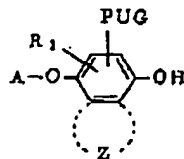
一般式 (I A)



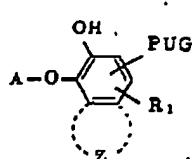
一般式 (I B)



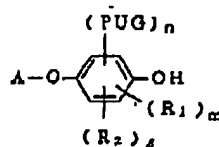
一般式 (II A)



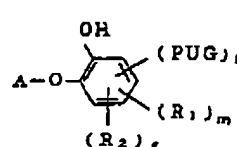
一般式 (II B)



一般式 (III A)



一般式 (III B)



式中、Aは親媒基置換基と反応してAと成炭原子との間の結合が切断するコプラー成分を表わし、PUGは写真性有用基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または置換基を表わし、R<sub>2</sub>はアシルアミノ基、スルホンアミド基、クレイド基、スルファモイルアミノ基、またはアミノ基を表わし、Zはベンゼン環に結合して、ベンゼン環以外の3員または6員環を形成するための有機原子団を表わし、nは1または2を表わし、mは1または2を表わし、sは1または2を表わす。但し一般式 (I) においてはnとmの合計は3以下であり、一般式 (II) においてはn、mおよびsの合計は4以下である。

3. 発明の詳細な説明

特開2001-233741(2)

(産業上の利用分野)

本発明は、写真性有用基を現像処理中に利用可能にすることができる新規な化合物を含有するカラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

銀塩カラー写真感光材料では、従来より、解像度の改良、感度性の改良、色再現性の改良あるいは高感度化などを目的として多くの研究が行われてきた。

その一つの技術が写真性有用基を放出するカプラーである。写真性有用基をカプラーのカップリング位より放出するカプラーに加えて最近ではカップリング位よりタイミング基を介して写真性有用基を放出するカプラーが開示されている。例えば米国特許第4,248,942号、同4,409,333号などに記載のカプラーである。一方、別の試みでは、写真性有用基を放出するカプラーをカプラーより放出する例を米国特許第4,431,193号は開示している。

これらの公知カプラーはある程度の性能を有す

るがまだ不充分であり、より一層の改良が望まれていた。

すなわち、最近の高感度感材、たとえばISO1600のカラーネガフィルムではハロゲン化銀のサイズを大きくして感度を高くしているため感度性が目立つのは否めない事実であり改良が望まれていた。また携帯型便利なデジタカメラではフィルムサイズが小さいのでプリント時の拡大倍率が大きく、画像の解像度をさらに改良する必要があった。

(発明の目的)

従つて本発明の目的は、解像度、感度性もしくは色再現性に優れた、または高感度なカラー写真感光材料を提供することにある。

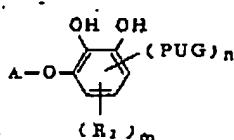
(発明の構成)

上記の目的は、

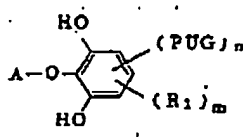
下記一般式(I A)、(I B)、(II A)、

(II B)、(III A)、または(III B)で表わされるカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料

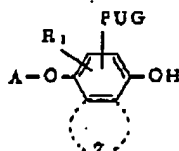
一般式(I A)



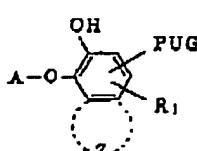
一般式(I B)



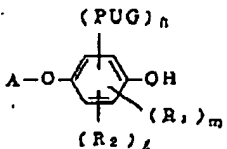
一般式(II A)



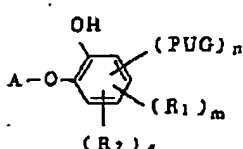
一般式(II B)



一般式(III A)



一般式(III B)



式中、Aは現像主塩化物と反応して遊離原子以下の基を形成するカプラー残基を表わし、PUGは写真性有用基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または

置換基を表わし、R<sub>2</sub>はアシルアミノ基、スルホンアミド基、クレイド基、スルファモイルアミノ基、またはアミノ基を表わし、Zはベンゼン環に結合して、ベンゼン環以外の5員または6員環を形成するための有根原子団を表わし、nは1または2を表わし、mは1または2を表わし、lは1または2を表わす。

但し一般式(I A)および(I B)においてはnとmの合計は3以下であり、一般式(III A)および(III B)においてはn、mおよびlの合計は4以下である。

上記一般式においてAは詳しくはイエローカプラー残基(開環ケトメチレンカプラーなど)、マゼンタカプラー残基(マゼンタゾロン、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロイミダゾールなど)、シアノカプラー残基(フェノール、ナフトールなど)、無色カプラー残基(インダノン、アセトフェノンなど)が挙げられる。

イエローカプラー母核としては例えば米国特許第3,263,506号、同2,873,037

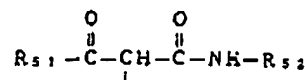
## 特開昭61-233741(3)

号、同3、408、194号、特開昭48-29432号、同48-66834号、同48-13329号、同50-27650号などに記載のもの、マゼンタブラー母核としては米国特許第2、600、788号、同3、062、653号、同3、127、269号、同3、419、391号、同3、519、429号、同3、888、680号、特開昭49-111631号、同59-171956号、同59-162548号などに記載のもの、シアノブラー母核としては米国特許第2、474、293号、同2、801、171号、同3、476、563号、同4009、035号、同4、333、999号、特開昭50-112038号、同50-117422号、同55-32021号、同57-109620号、リナーテイストロージー(RD)/5741号、特開昭57-204545号、などに記載のものが挙げられる。さらに実質的に色素を形成しないカブラー母核として米国特許第3、938、992号、同3、961、939号などに記載のものが挙げ

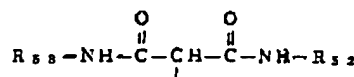
られる。

さらに、本発明が特に効果を発揮するのは、一般式(1)においてAが下記一般式(Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)、(Cp-9)、(Cp-10)または(Cp-11)で表わされるカブラー残基であるときである。これらのカブラーはカンプリング適度が大きく好ましい。

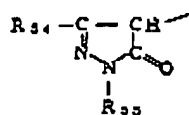
一般式(Cp-1)



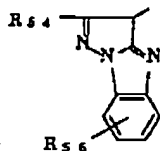
一般式(Cp-2)



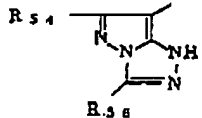
一般式(Cp-3)



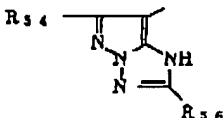
一般式(Cp-4)



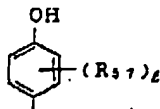
一般式(Cp-5)



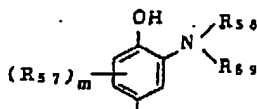
一般式(Cp-6)



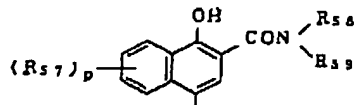
一般式(Cp-7)



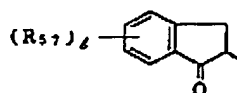
一般式(Cp-8)



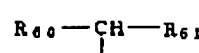
一般式(Cp-9)



一般式(Cp-10)



一般式(Cp-11)



上式においてカンプリング位より派生している自由結合等は、カンプリング残基の結合位置を要す。上式において、R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub>、R<sub>54</sub>、R<sub>55</sub>、R<sub>56</sub>、R<sub>57</sub>、R<sub>58</sub>、R<sub>59</sub>、R<sub>60</sub>またはR<sub>61</sub>が耐熱基を含む場合、それは炭素数の総数が8〜33、好ましくは10〜22となるように選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は15以下が好ましい。

次に前記一般式(Cp-1)〜(Cp-11)のR<sub>51</sub>〜R<sub>61</sub>、d、mおよびpについて説明する。

式中、R<sub>51</sub>は脂肪族基、芳香族基、アルコキシ基またはヘテロ環基を、R<sub>52</sub>およびR<sub>53</sub>は各々芳香族基または炭素基を要す。

式中、R<sub>61</sub>で表わされる脂肪族基は好ましく

PAGE 63/150 \* RCVD AT 12/4/2003 3:13:52 PM [Eastern Standard Time] \* SVR:USPTO-EFXRF-2/10 \* DNIS:7465018 \* CSID:847 383 3409 \* DURATION (mm-ss):33-42

特開昭61-233741(5)

バモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、クレイド基、クレタン基、チオクレタン基、スルホンアミド基、複素環基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基などで置換されていてもよい。

更なるR<sub>55</sub>は、アリール基（例えばフェニル基、 $\alpha$ -ないしは $\beta$ -ナフチル基など）を置換してもよい。アリール基は1個以上の置換基を有してもよく、置換基としてたとえばアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、クレイド基、クレタン基、スルホ

ンアミド基、複素環基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基などを有してよい。

更なるR<sub>55</sub>は、複素環基（例えばヘテロ原子として酸素原子、硫黄原子、イオウ原子を含む5員または6員環の複素環、縮合複素環基で、ピリジン基、キノリン基、フリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ナフトオキサゾリル基など）、前記のアリール基について列挙した置換基によつて置換された複素環基、脂肪族または芳香族アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルチオカルバモイル基またはアリールチオカルバモイル基を置換してもよい。

式中R<sub>55</sub>は水素原子、炭素数1から12、好ましくは1から10の直鎖ないしは分岐鎖のアル

キル、アルケニル、環状アルキル、アラルキル、環状アルケニル基（これらの基は前記R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい）、アリール基および複素環基（これらは前記R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェニルオキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基（例えばベンジルオキシカルボニル基など）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ヘプタデシルオキシ基など）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、トリルオキシ基など）、アルキルチオ基（例えばエチルチオ基、ドデシルチオ基など）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、 $\alpha$ -ナフチルチオ基など）、カルボキシ基、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、 $\gamma$ -（2- $\gamma$ - $\gamma$ -10- $\gamma$ -アミルフェノキシ）アセチル）ベンズアミド基など）、ジアシルアミノ基、

N-アルキルアシルアミノ基（例えばN-メチルプロピオンアミド基など）、N-アリールアシルアミノ基（例えばN-フェニルアセチルアミド基など）、クレイド基（例えばクレイド、N-アリールクレイド、N-アルキルクレイド基など）、クレタン基、チオクレタン基、アリールアミノ基（例えばフェニルアミノ、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、N-アセチルアニリノ基、 $\gamma$ -クロロ- $\gamma$ -メチラデカンアミドアニリノ基など）、アルキルアミノ基（例えば $\alpha$ -ブチルアミノ基、メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基など）、シクロアミノ基（例えばピペリジン基、ピロリジン基など）、複素環アミノ基（例えば4-ピリジルアミノ基、 $\gamma$ -ベンゾオキサゾリルアミノ基など）、アルキルカルボニル基（例えばメチルカルボニル基など）、アリールカルボニル基（例えばフェニルカルボニル基など）、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基など）、カルバモイル基（例えばエチルカルバモイル基、ジメチルカルバ

特開明61-233741(6)

モイル基、N-メチル-β-ニルカルバモイル、N-フェニルカルバモイルなど)、スルファモイル基(例えばN-アルキルスルファモイル、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基など)、シアノ基、ヒドロキシ基、およびスルホ基のいずれかを表わす。

式中R<sub>56</sub>は、水素原子または炭素数1から3、好ましくは1から2の直鎖ないしは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、もしくは環状アルケニル基を表わし、これらは前記R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

またR<sub>56</sub>はアリール基もしくは複素環基を表わしてもよく、これらは前記R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

またR<sub>56</sub>は、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル

基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、シアシルアミノ基、クレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、シアシルアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、又はヒドロキシル基を表わしてもよい。

R<sub>57</sub>、R<sub>58</sub>およびR<sub>59</sub>は各々通常の4炭素置換フェノールもしくはローナフトールカブラーにおいて用いられる基を表わし、具体的にはR<sub>57</sub>としては水素原子、ヘロゲン原子、アルコキシカルボニルアミノ基、脂肪族炭化水素残基、N-アリールクレイド基、アシルアミノ基、-O-R<sub>62</sub>または-S-R<sub>62</sub>(但しR<sub>62</sub>は脂肪族炭化水素残基)が挙げられ、同一分子内に2個以上のR<sub>7</sub>が存在する場合に2個以上のR<sub>57</sub>は異なる基であつてもよく、脂肪族炭化水素残基は置換基を有しているものを含む。

またこれらの置換基がアリール基を含む場合、アリール基は前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

R<sub>58</sub>およびR<sub>59</sub>としては脂肪族炭化水素残基、アリール基及びヘテロ環状基から選択される基を挙げることができ、あるいはこれらの一方は水素原子であつてもよく、またこれらの基に置換基を有しているものを含む。またR<sub>58</sub>とR<sub>59</sub>は共同して含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

そして脂肪族炭化水素残基としては飽和のもの、不飽和のもの、あるいは直鎖のもの、分岐のもの、環状のもの、あるいは好ましくはアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、1-ブチル、イソブチル、ドデシル、オクタデシル、シクロブチル、シクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(例えばアリル、オクテニル等の各基)である。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等があり、またヘテロ環状基としてはピリジニル、キノリル、チエニル、ピペリジニル、イミダゾリル等

の各基が代表的である。これら脂肪族炭化水素残基、アリール基およびヘテロ環状基に導入される置換基としてはヘロゲン原子、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシル、アミノ、置換アミノ、スルホ、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロ環、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アリールアゾ、アシルアミノ、カルバモイル、エステル、アシル、アシルオキシ、スルホンアミド、スルファモイル、スルホニル、メルホリノ等の各基が挙げられる。

hは1~4の整数、mは1~3の整数、pは1~5の整数を表わす。

R<sub>60</sub>はアリールカルボニル基、炭素数2~3、好ましくは2~2.2のアルカノイル基、アリールカルバモイル基、炭素数2~3、好ましくは2~2.2のアルカンカルバモイル基、炭素数1~3、好ましくは1~2.2のアルコキシカルボニル基もしくは、アリールオキシカルボニル基を表わし、これらは置換基を有してもよく置換基としてはアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルア

特開昭61-233741(7)

ミノ基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルサクシンイミド基、ヘロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、ニトリル基、アルキル基もしくはアリール基などである。

$R_{51}$  はアリールカルボニル基、炭素数 $2 \sim 10$ 好ましくは $2 \sim 6$ のアルカノイル基、アリーカルベモイル基、炭素数 $2 \sim 10$ 好ましくは $2 \sim 6$ のアルカンカルベモイル基、炭素数 $1 \sim 10$ 好ましくは $1 \sim 6$ のアルコキシカルボニル基もしくはアリールオキシカルボニル基、炭素数 $1 \sim 10$ 好ましくは $1 \sim 6$ のアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基、 $\beta$ 員もしくは $\gamma$ 員のヘテロ環基(ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、イオウ原子より選ばれ例えばトリアゾリル基、イミダゾリル基、フタリイミド基、サクシンイミド基、フリル基、ピリジン基もしくはベンゾトリアゾリル基である)を表わし、これらは前記 $R_{50}$ のところで述べた置換基を有してもよい。

上記のカプラー残基のうち、イエローカプラー

ノ基もしくはアルキル基、そして $\beta$ 位が水素原子もしくは塩素原子を有する場合と、一般式(Cp-9)における $R_{57}$ が、 $\beta$ 位の水素原子、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基で、 $R_{58}$ が水素原子で、さらに $R_{59}$ がフェニル基、アルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、および環状アルケニル基を表わす場合である。

無色カプラー残基として好ましいのは、一般式(Cp-10)において $R_{57}$ がアシルアミノ基、スルホンアミド基またはスルファモイル基を表わす場合、一般式(Cp-11)において $R_{60}$ および $R_{61}$ がアルコキシカルボニル基を表わす場合である。

また、 $R_{51} \sim R_{61}$ のいずれかの部分で、 $\beta$ スベ以上で多量体を形成していてもよく、それらの基のいずれかの部分にエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合体もしくは非発色性モノマーとの共重合体であつてもよい。

本発明のカプラー残基がポリマーを表わすとき、

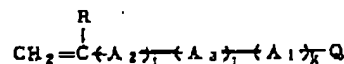
残基としては、一般式(Cp-1)において、 $R_{51}$ が1-ブチル基または置換もしくは無置換のアリール基、 $R_{52}$ が置換もしくは無置換のアリール基を表わす場合、および一般式(Cp-2)において、 $R_{52}$ および $R_{53}$ が置換もしくは無置換のアリール基を表わす場合が好ましい。

マゼンタカプラー残基として好ましいのは、一般式(Cp-3)における $R_{54}$ がアシルアミノ基、クレイド基、およびアリールアミノ基、 $R_{55}$ が、置換アリール基を表わす場合、一般式(Cp-4)における $R_{54}$ が、アシルアミノ基、クレイド基およびアリールアミノ基、 $R_{56}$ が水素原子を表わす場合、そして、一般式(Cp-5)および(Cp-6)において $R_{54}$ および $R_{56}$ が直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基を表わす場合である。

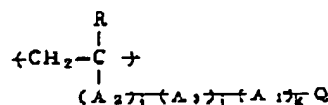
シアナカプラー残基として好ましいのは、一般式(Cp-7)における $R_{57}$ が、 $\beta$ 位のアシルアミノ基もしくはクレイド基、 $\gamma$ 位がアシルアミ

下記一般式(Cp-12)で表わされる単量体カプラーより誘導され、一般式(Cp-13)で表わされる繰返し単位を有する重合体、あるいは、芳香族第1級アミン環状主鎖の酸化物とカプリングする能力をもたない少なくとも1個のニチレン基を含有する非発色性単量体の1種以上との共重合体を意味する。ここで、単量体カプラーは、 $\beta$ 位以上が同時に重合されていてもよい。

一般式(Cp-12)



一般式(Cp-13)



式中Rは水素原子、炭素数 $1 \sim 6$ の低級アルキル基、または塩素原子を表わし、 $\text{A}_1$ は  
 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{NR}'\text{CONR}'-$ 、  
 $-\text{NR}'\text{COO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、

特開昭61-233741(8)

—CO—, —NRCO—, —SO<sub>2</sub>NR'—, —NR'SO<sub>2</sub>—, —OCO—, —OCONR'—, —NR'—又は—O—を表わし、A<sub>2</sub>は—CONR'—又は—COO—を表わし、R'は水素原子、脂肪族基、またはアリール基を表わし、一分子内に2以上のRがある場合は、同じでも異なつていてもよい。A<sub>3</sub>は炭素数1〜10個の無置換もしくは置換アルケレン基、アラルケレン基または無置換もしくは置換アリレン基を表わし、アルケレン基は区綴でも分綴綴でもよい。(アルケレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシメチレン、アラルケレン基としては例えばベンジリデン、アリレン基としては例えばフェニレン、ナフチレンなど)

Qは、一般式(C<sub>pp</sub>—/ )—(C<sub>pp</sub>—/ / )のR<sub>1</sub>、—R<sub>1</sub>、のいずれかの部分で、一般式(C<sub>pp</sub>—/ / )または(C<sub>pp</sub>—/ / )に結合する基を表わす。

—アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド、メチレンビスアクリルアミド、ビニルエステル、アクリロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸誘導体、ビニルピリジン類等がある。ここで使用する非芳香族エチレン様不飽和単量体は、2種以上を同時に使用することもできる。

一般式(I A)、(I B)、(II A)、(II B)、(III A)、および(III B)においてR<sub>1</sub>が置換基を表わすとき、好ましくは、脂肪族基(例えばノチル、1-オクチルなど)、芳香族基(例えばフェニル基、4-クロロフェニル基など)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、クロロ原子など)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基)、アルキルチオ基(例えばエチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールオキシ基(例えばフェニルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基)、カルバモイル基(例えばN-エチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基)、アリールオキシカル

i, j, およびkは、0または1を表わす。

ここでA<sub>1</sub>で表わされるアルケレン基、アラルケレン基またはアリレン基の置換基としてはアリール基(例えばフェニル基)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基)、スルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素など)、カルボキシ基、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基など)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル基)が挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異なつてもよい。

次に、芳香族一級アミン誘導体の酸化生成物とカップリングしない非芳香族エチレン様単量体としては、アクリル酸、α-クロロアクリル酸、α

ボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、スルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基、メチルスルホニル基)、スルファモイル基(例えばN-エチルスルファモイル基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミド基、ベンズアミド基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基)、ニトロ基、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基)、ウレイド基(例えば3-フェニルウレイド基、3-エチルウレイド基)イミド基(例えばスクシンイミド基)、ニトロ基、シアノ基、複素環基(複素原子として酸素原子、硫黄原子またはイオウ原子より選ばれる4員ないし6員の複素環、例えば2-フリル基、2-ピリジル基、1-イミダゾリル基、1-モルホリル基)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基)、スルホ基、アミノ基、アニリノ基(例えば4-メトキシアニリノ基)、脂肪族アミノ基



特開昭61-233741(9)

(例えばジエチルアミノ基)、スルフィニル基(例えばエチルスルフィニル基)、スルファモイルアミノ基(例えばエチルスルファモイルアミノ基)、チオアシル基(例えばフェニルチオカルボニル基)、チオクレイド基(例えばチオフェニルチオクレイド基)または複素アミノ基(例えばイミダゾリルアミノ基)より選ばれる。R<sub>1</sub>の部分構造に脂肪族基の部分があるとき、炭素数は1~10、好ましくは1~7であり、環状または環状、直鎖または分岐、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基である。R<sub>1</sub>の部分構造に芳香族基を含むとき炭素数は6~10であり、好ましくは置換または無置換のフェニル基である。

一般式(III A)または(III B)においてR<sub>2</sub>はアシルアミノ基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基、ブタンアミド基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基)、クレイド基(例えばチオエチルクレイド基、チオフェニルクレイド基)、スルファモイルアミノ基

(例えばチオエチルスルファモイルアミノ基、チオフェニルスルファモイルアミノ基)、またはアミノ基(例えば無置換アミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジノ基、モルホリノ基、アミノ基)より選択される。R<sub>2</sub>の部分構造に脂肪族基の部分があるとき炭素数は1~10、好ましくは1~7であり、環状または環状、直鎖または分岐、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基である。R<sub>2</sub>の部分構造に芳香族基を含むとき炭素数は6~10であり、好ましくは置換または無置換のフェニル基である。

一般式(II A)または(II B)においてZとベンゼン環が縮合して形成するベンゼン縮合環は好ましくはベンゾノルボルネン環、クロマン環、インドール環、ベンゾチオフェン環、インダゾール環、キノリン環、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン環、インダン環または

インデン環から選ばれる。これらの縮合環はベンゼン環の部分に一般式(II)で表わされる置換基(A-O, R<sub>1</sub>, OHおよびPUG)を有する。さらにベンゼン環以外の環に前記R<sub>1</sub>について列挙した置換基より選ばれる基を有してもよい。

一般式(I A)、(I B)、(II A)、(II B)、(III A)、および(III B)においてPUGで表わされる基は詳しくは現像抑制剤、現像促進剤、カブラセ剤、色素、競争化合物(現像主薬酸化体の捕獲剤)、現像薬、カブラー等が挙げられる。写真性有用基の好ましい例は米国特許第4,348,962号に記載のある写真性有用基(該特許中、PUGで表わされる基)より選択される。これらの中で特に好ましい写真性有用基は1位が芳香族基または脂肪族基で置換されたテトラゾリルチオ基もしくはベンゾトリアゾリル基などの現像抑制剤である。

上記現像抑制剤は置換可能な結合位で前記R<sub>1</sub>について列挙した置換基を有する場合も含まれる。

一般式(I A)、(I B)、(II A)、(II B)、

(III A)、および(III B)で表わされるカブラーは現像主薬酸化体とカップリング反応して感光原子以下の基を開裂する。このときカブラーより離脱した化合物は還元性があり現像主薬酸化体もしくは現像時に存在する酸化生成物を還元し、それ自身は酸化される。生成した酸化体はキノン環(もしくは類似)の構造を有しそれは現像液に存在するヒドロキシルイオン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸イオンなどの求核試薬により求核攻撃を受ける。脱けてPUGが離脱する。このような酸化還元反応、求核付加反応および脱離反応は例えば米国特許第3,930,863号に記載の化合物(DIRヘイドロキノン環)が現像抑制剤を放出する反応と類似のものである。

本発明の化合物では現像主薬酸化体との反応により離脱した化合物がさらに酸化され求核付加-脱離反応を経て写真性有用基を開裂する。このような一連の反応が相まって本発明の効果を特徴づける。

本発明の化合物は従来知られているダイミング

## 特開昭61-233741(10)

基を有するカプラーとは全く異なる機構で反応を起し、それ故異なる機能を有するものであることは上記の説明より明らかである。さらに本発明の化合物は空気酸化に対して、および加水分解に対して安定であることも明らかである。なぜなら離脱基は人より離脱してはじめて酸化される構造をとるものであり、酸化されてはじめて求電子性反応サイトが発生しヒドロキシイオンなど求核剤の攻撃を受けるものであるからである。

本発明の化合物では、AおよびPUGの選択できる範囲が広くその選択に応じて種々の感材（例えばカラーネガフィルム、カラー反転フィルム、カラーポジフィルム）において種々の公知の方法により用いることができる。一般的には主カプラーに混合してDIRカプラー、カラードカプラー、競争カプラーもしくは現像促進カプラーなどとして用いることができるし、主カプラーとして用いられる場合もある。用いる層は高感度層もしくは低感度層など任意の層を目的に応じて選択することができる。このように本発明は種々の目的で種

々の感材において種々の使用方法により用いることができる一組の化合物を包含する。それはカンプリング成分Aの任意の選択により現像主薬酸化体との反応生成物の性質を選択できること（たとえば生成色相の選択、無色生成物の選択、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の任意の選択により人より離脱する基の放出速度の調節もしくはPUGの作用範囲の調節が容易にできること、PUGの任意の選択により写真作用の機構を目的に応じて選択できること）のような特徴を本化合物は有しているからである。

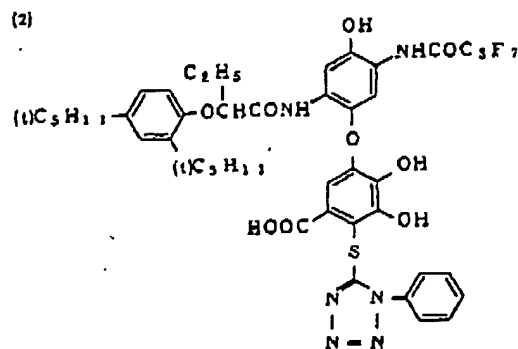
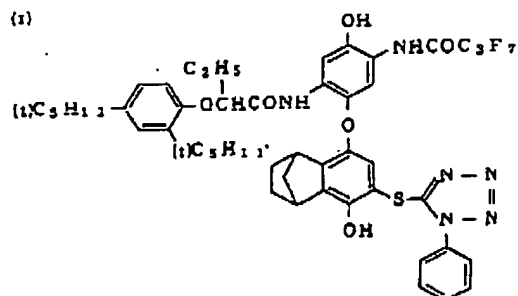
特開昭61-233741号にはED化合物（還元剤）を放出するカプラーの例が公開されている。この化合物は単に現像主薬酸化体を還元するという役目だけを目的としたもので本発明とは全く異なるものである。本発明は写真性有用基を放出するところに意味がありその放出を現像主薬酸化体の濃度に依存して制御し、また同時に拡散範囲を調節できるという優れた機能を有するものである。

本発明の化合物を添加する層は感光性ハロゲン化銀乳剤層またはその隣接層である。

本発明の化合物の添加量は化合物の構造や用途により異なるが好ましくはその化合物を含有する層または隣接層の銀ノモルあたり $1 \times 10^{-6}$ から $1$ ノモル、特に好ましくは $1 \times 10^{-3}$ から $1 \times 10^{-1}$ ノモルである。

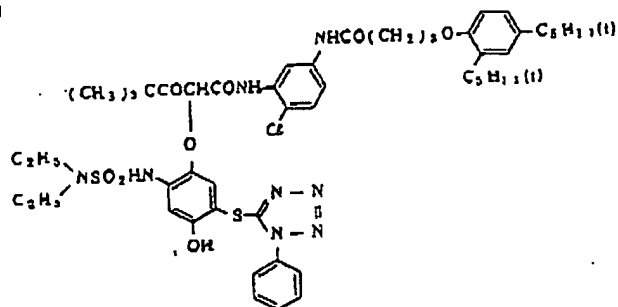
本発明の化合物はある層において単独に用いてもよいし、公知のカプラーと併用してもよい。他の色画像形成カプラーと併用する場合、本発明化合物と他の色画像形成カプラーとの比率（本発明のカプラー/他の色画像形成カプラー）は、 $0.1/99.9 \sim 90/10$ 、好ましくは $5/95 \sim 50/50$ である。

以下に、本発明の化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

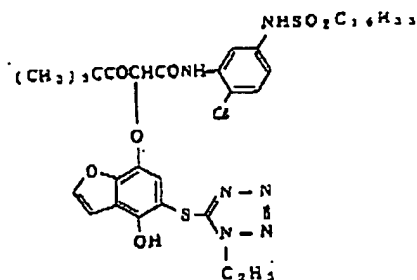


特開明 61-233741 (11)

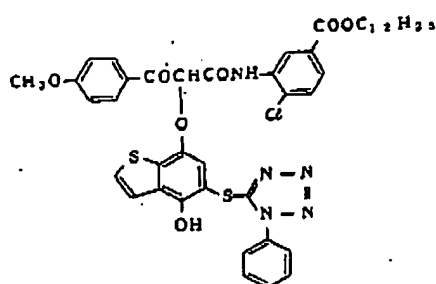
(3)



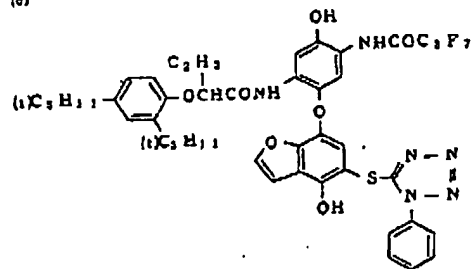
(5)



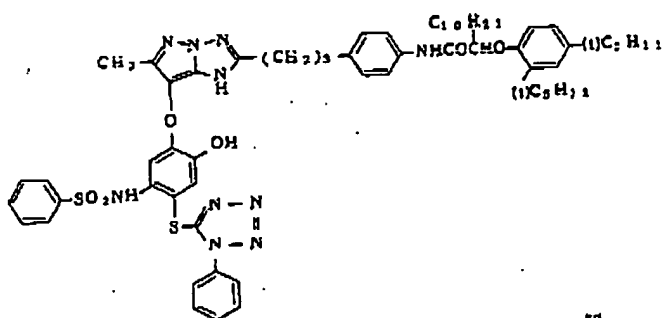
(4)



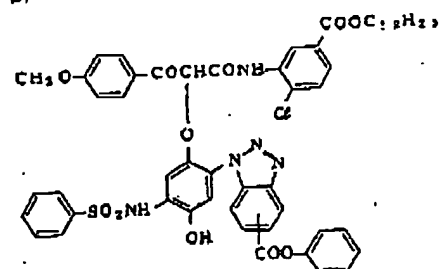
(6)



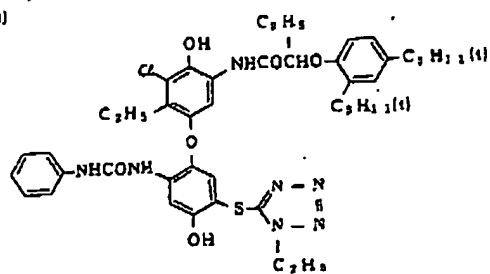
(7)



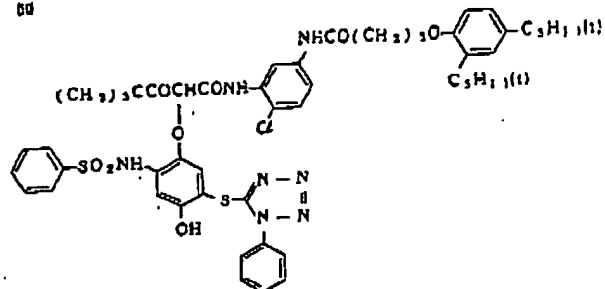
(9)



(8)

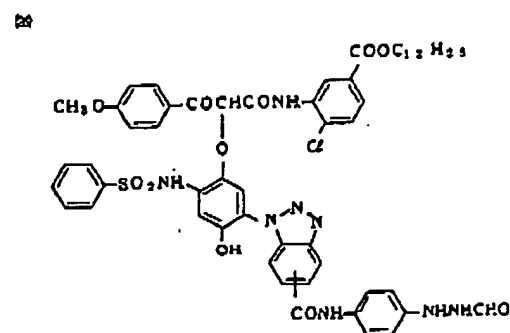
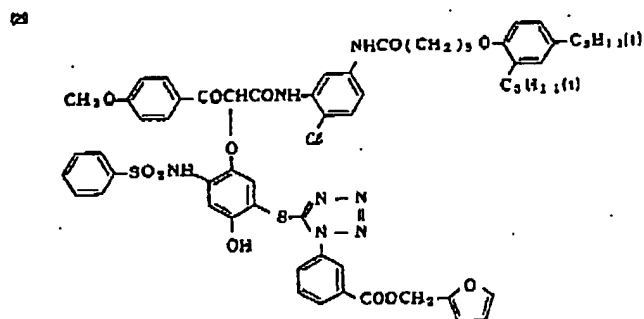
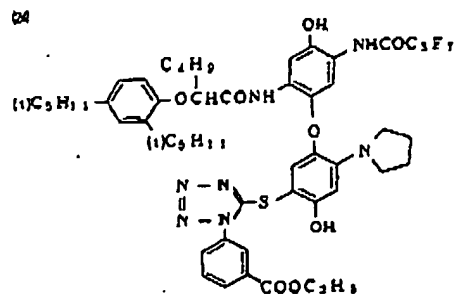
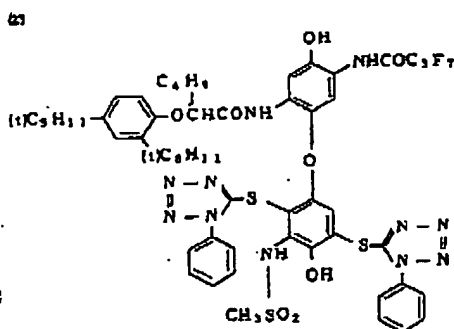
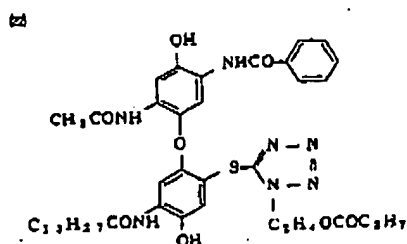
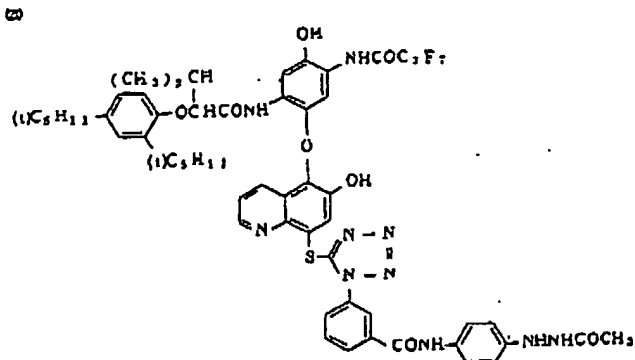
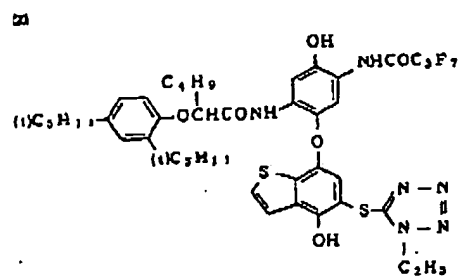
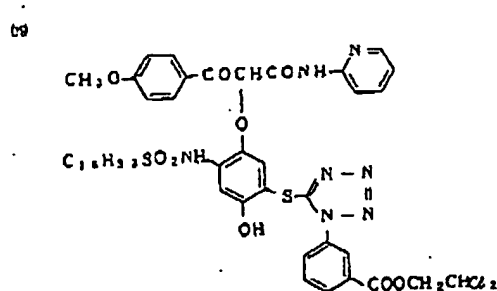


(10)

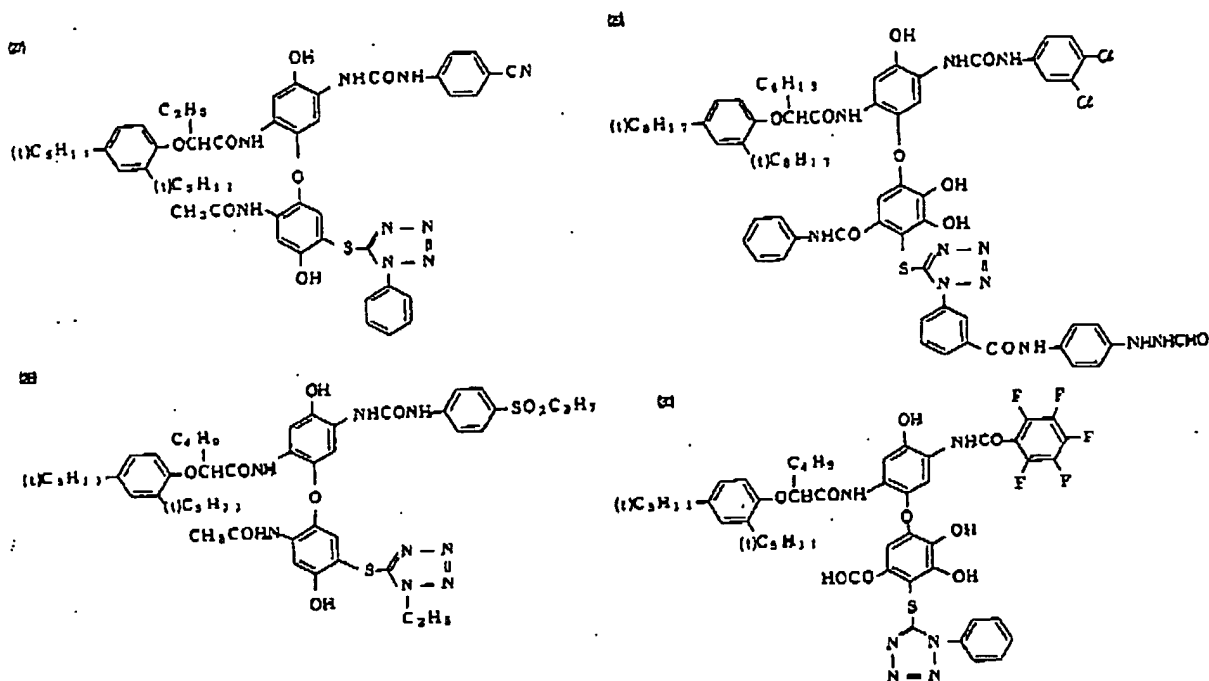




特開昭61-233741(13)



特開昭61-233741(14)

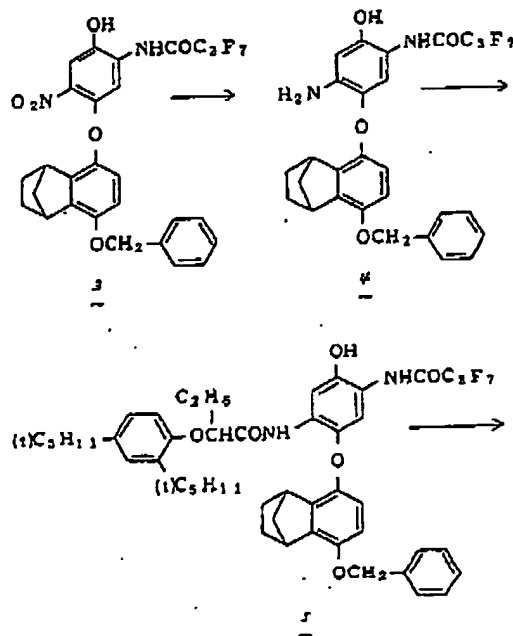
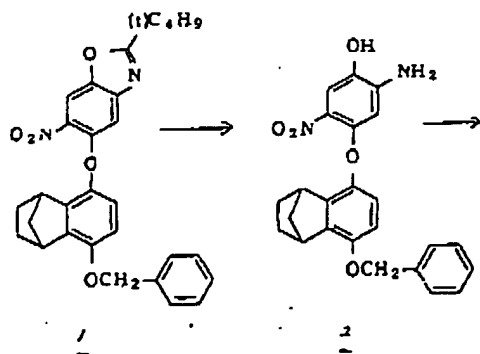


## (合成例)

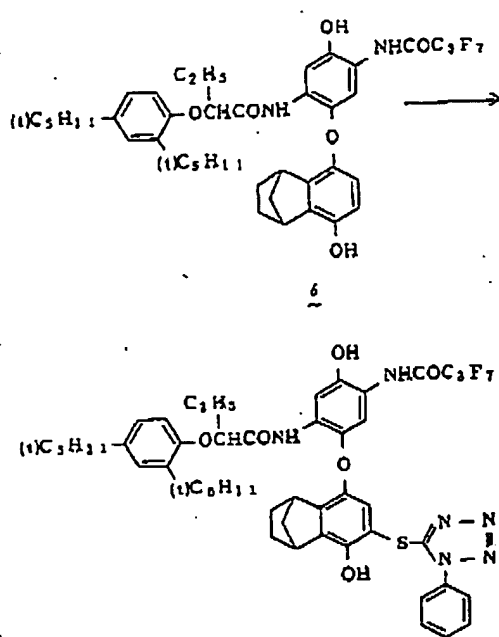
以下に代表的な本発明化合物の具体的な合成法を示す。他のカプラーも以下に類似の合成法により合成できる。

## 合成例1 例示化合物(1)の合成

下記の合成ルートにより合成した。



特開明61-233741(15)



例示化合物(1)

段階④：中間化合物<sub>2</sub>の合成

前記で得た化合物<sub>1</sub>の $4.4.1g$ 、還元鉄 $3.3g$ 、塩化アンモニウム $3g$ 、酢酸 $3ml$ をインプロペノール $150ml$ と水 $50ml$ の混合溶媒に加え $3$ 時間加熱還流した。熱いうちにろ過しろ液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮をとめ冷却した。析出した結晶をろ別することにより $3.8g$ の化合物<sub>2</sub>を得た。

段階⑤：中間化合物<sub>3</sub>の合成

化合物<sub>2</sub>の $3.8g$ をアセトニトリル $300ml$ に加え加熱還流下 $2-(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)プロピニルクロリド$ の $2.3.1g$ を滴下した。 $3$ 時間還流下反応させた後室温にまで冷却し酢酸エチル $500ml$ を加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残液を酢酸エチルとアセトニトリルより再結晶し $3.3.5g$ を得た。

段階⑥：中間化合物<sub>4</sub>の合成

前記で得た化合物<sub>3</sub>の $4.3.8g$ をジクロロメタン $300ml$ に加え $0^{\circ}C$ に冷却した。これに

段階⑦：中間化合物<sub>5</sub>の合成

$1$  (特開明 $57-1$  号に記載の方法により合成した)の $3.4.8g$ をニトロソ $300ml$ と水 $100ml$ の混合溶媒に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの $3.3.7g$ を加え $6$ 時間加熱還流した。反応液を冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸エチル $500ml$ を加え分液ロートに移し水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残液( $30.1g$ )を全量次工程に用いた。

段階⑧：中間化合物<sub>6</sub>の合成

段階⑦で得た化合物<sub>5</sub>の $30.1g$ を酢酸エチル $500ml$ に溶解した。室温で無水ヘプタフルオロブタン $3.5.4g$ を滴下した。 $40$ 分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加えて中和した。分液ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去し残液にクロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去し溶液を濃縮することにより化合物<sub>6</sub>の $4.4.1g$ を得た。これを全量次工程に用いた。

ロントリプロライド $2.4.7g$ を滴下した。 $2$ 時間 $0^{\circ}C$ で反応させた後、 $5^{\circ}C$ にまで徐々に温ためた。 $5^{\circ}C$ で $1$ 時間反応させた後飽和の炭酸水素ナトリウム水溶液を滴下し中和した。分液ロートに移し油層をとり水洗浄した。さらに希塩酸で洗浄後中性になるまで水洗浄した。油層を分離し濃縮することにより化合物<sub>7</sub>の $3.6g$ を得た。

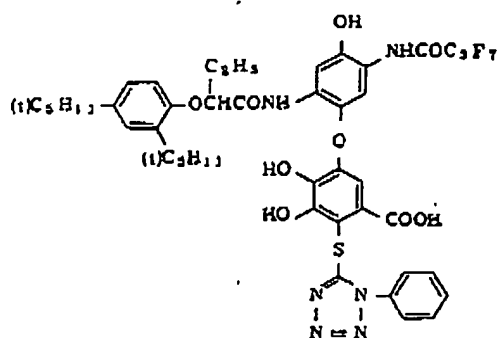
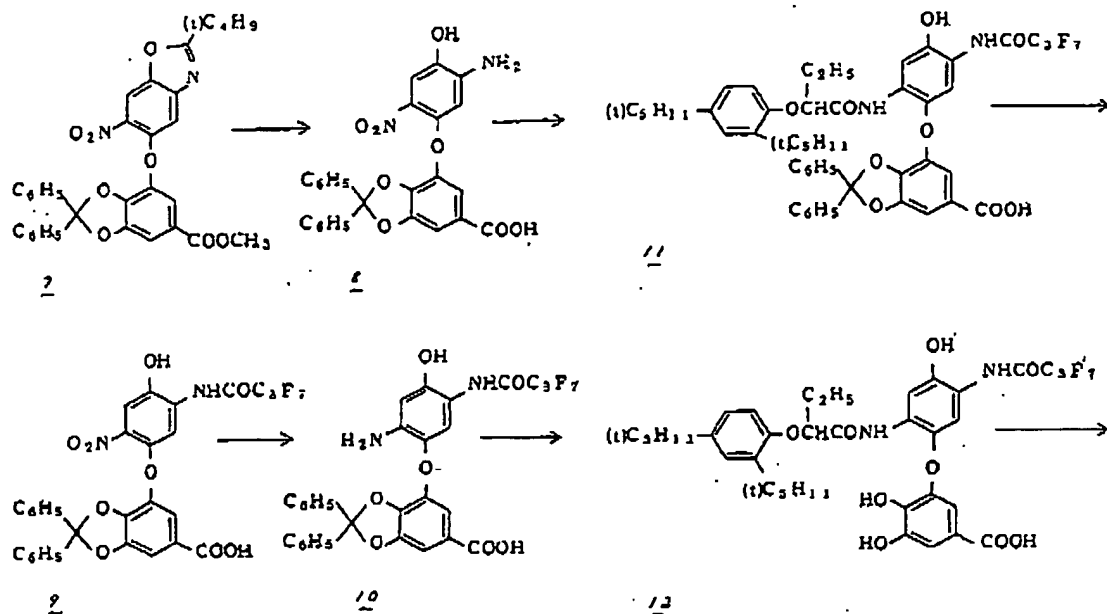
## 段階⑨：例示化合物(1)の合成

$5$ -メルカプトフエニルアゾールの $8.3g$ および塩化メチル $6.4g$ をジクロロメタン中、 $5^{\circ}C$ で $1$ 時間反応させた。これを減圧で濃縮した。残液にジクロロメタン $100ml$ を加えてこれを、前段階で得た化合物<sub>7</sub>の $3.6g$ をアセトニトリル $200ml$ に溶解した溶液に室温で滴下した。室温で $2$ 時間反応させた後 $60^{\circ}C$ に加熱し $1$ 時間反応させた。室温に冷却し酢酸エチル $500ml$ を加え分液ロートにて中性になるまで水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残液を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより目的の例示化合物(1)を $2.8.3g$ 得た。

特開昭61-233741(16)

## 合成例2 例示化合物(2)の合成

下記の合成ルートにより合成した。



## 段階①：中間化合物7の合成

7 (特開昭59- 号に記載の方法により合成した)の5.5gをエタノール300mlと水100mlの混合溶液に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの3.4gを加え4時間加熱還流した。室温にまで冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸ニール300mlを加え分液ロートに移し水洗浄した。油層を分離し減圧下ろ液を留去した。残液(4.2g)を全量次工程

に用いた。

## 段階②：中間化合物9の合成

段階②で得た化合物7の4.2gを酢酸エタノール300mlに溶解した。室温で無水ヘプタフルオロブタン酸の4.7gを加えた。40分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加え中和した。分液ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧下ろ液を留去し残液をクロロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去しロ液を濃縮することにより化合物9の5.2gを得た。これを全量次工程に用いた。

## 段階③：中間化合物10の合成

前記で得た化合物9の5.2g、還元鉄5.3g、塩化アンモニウム3g、炭酸3mlをイソプロパノール250mlと水40mlの混合溶液に加え1時間加熱還流した。熱いうちにロ過しロ液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮をとめ冷却した。析出した結晶をロ別することにより4.5gの化合物10を得た。

## 段階④：中間化合物11の合成